

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Oktober 2003 (16.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/085033 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 73/18,**
73/22, 75/32

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KÖNEMANN, Mar-**
tin [DE/DE]; Eschkopfstr. 5, 68163 Mannheim (DE).
GLASER, Alban [DE/DE]; Emil-Nolde-Str. 8, 69190
Waldorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP03/03692**

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. April 2003 (09.04.2003)

(74) **Anwalt: THALHAMMER, Wolfgang;** Reitstötter,
Kinzebach & Partner (GbR), Sternwartstrasse 4, 81679
München (DE).

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

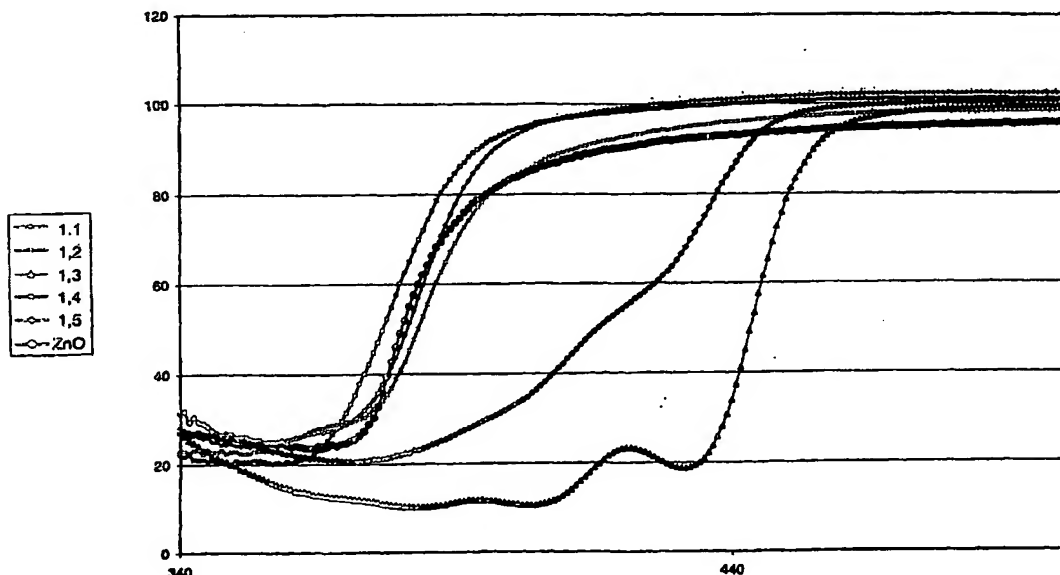
(30) Angaben zur Priorität:
102 15 752.9 10. April 2002 (10.04.2002) **DE**

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme**
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title: NANOPARTICULATE ORGANIC UV ABSORBER**

(54) **Bezeichnung: NANOPARTIKULÄRER ORGANISCHER UV-ABSORBER**



(57) **Abstract:** The invention relates to a UV absorber comprising a finely dispersed polymer having an average volume particle size ranging from 5 to 1000 nm. The invention also relates to a method for producing this UV absorber and to the use thereof for stabilizing both molding compounds and coating compound films, and as a sunscreen factor in cosmetic formulations.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft einen UV-Absorber, der ein fein zerteiltes Polymerisat mit einer volumenmittleren Teilchengröße von 5 bis 1000 nm umfasst, ein Verfahren zu dessen Herstellung sowie dessen Verwendung zur Stabilisierung von Formmassen und Anstrichmittelfilmen und als Lichtschutzfaktor in kosmetischen Formulierungen.



WO 03/085033 A1



(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Nanopartikulärer organischer UV-Absorber

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft einen UV-Absorber, der ein fein zerteiltes Polymerisat umfasst, ein Verfahren zu dessen Herstellung sowie dessen Verwendung.

- 10 Unbelebte organische Materialien, wie Formmassen oder Anstrichmittelfilme, erleiden unter dem Einfluss von UV-Strahlung z. B. im Sonnenlicht eine Verschlechterung, z. B. Versprödung, Farbveränderung oder Spannungsrissskorrosion. Sie werden daher üblicherweise durch Einschluss von UV-Absorbern (im Folgenden auch: UV-
- 15 Stabilisatoren) geschützt. Stoffe, die als UV-Stabilisatoren eingesetzt werden, sollten in den Anwendungsmedien möglichst fein verteilt sein, um eine gleichmäßige Schutzwirkung zu entfalten. Besonders wichtig ist eine feine Verteilung in transparenten Medien, da ansonsten einfallendes Licht gestreut wird. Ist der
- 20 Stoff jedoch im Anwendungsmedium molekular löslich und somit bestmöglich "verteilt", ist dies häufig mit einem ungünstigen Migrationsverhalten verbunden und der Stoff tritt relativ leicht aus dem Material aus. Diese Erscheinung wird als "Ausschwitzen" bezeichnet.
- 25 In kosmetischen Formulierungen finden UV-Absorber Anwendung, um die menschliche Haut vor dem schädlichen Einfluss der natürlichen UV-Strahlung zu schützen. Lösliche UV-Absorber können allerdings in unerwünschtem Maß durch die Haut diffundieren. Pigmentäre UV-
- 30 Absorber wie Titandioxid oder Zinkoxid haben den Nachteil, dass sie das einfallende Licht weiß zurückstreuen, was besonders bei dunkel pigmentierter Haut zu einem unerwünschten, sichtbaren weißen Lichtschutzmittelfilm führen kann.
- 35 Die US 3,230,196 beschreibt Polybenzoxazole und ein Verfahren zu deren Herstellung durch Kondensation von Aminohydroxybenzoesäuren oder von Bis(o-aminophenolen) mit aromatischen Dicarbonsäuren. Diese Polymere sollen auch als UV-Absorber verwendbar sein. Die Schrift macht jedoch keine näheren Angaben, wie die Polybenzoxa-
- 40 zole zur Verwendung als UV-Absorber zubereitet werden sollen.

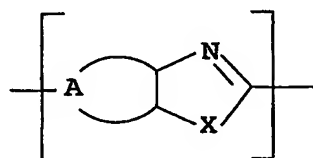
2

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, einen UV-Absorber bereitzustellen, der beim Einsatz in transparenten Medien oder in kosmetischen Formulierungen einfallendes Licht nicht streut und gleichzeitig ein günstiges Migrationsverhalten aufweist.

5

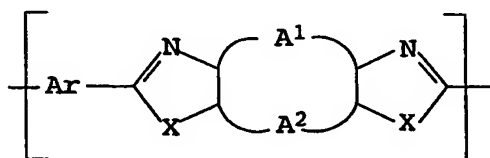
Die Aufgabe wird durch einen UV-Absorber gelöst, der ein fein zerteiltes Polymerisat mit einer volumenmittleren Teilchengröße von 5 bis 1000 nm umfasst, das Wiederholungseinheiten der Formel I und/oder II enthält

10



I

15



II

20

worin

25

X für NH, O oder S, vorzugsweise O, steht,

30

A oder A¹ und A² gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, ein aromatisches Gerüst mit einem bis drei kondensierten Benzolringen oder ein Diarylgerüst bilden, das einen bis drei unter Carboxyl, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl, Alkoxy, Halogen oder Nitro ausgewählte Substituenten oder eine Wiederholungseinheiten der Formel I und/oder II umfassende polymere Kette tragen kann, und

35

Ar für einen zweiwertigen aromatischen Rest mit einem bis drei kondensierten Benzolringen oder einen Diarylrest steht, der einen bis drei unter Carboxyl, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl, Alkoxy, Halogen oder Nitro ausgewählte Substituenten tragen kann.

40

Vorzugsweise weist das Polymerisat eine volumenmittlere Teilchengröße von 10 bis 500 nm, besonders bevorzugt von 20 bis 100 nm und insbesondere von 20 bis 60 nm auf.

45

3

Der Begriff "aromatisches Gerüst mit einem bis drei kondensierten Benzolringen" steht vorzugsweise für Benzol oder Naphthalin;

"Diarylrest" steht vorzugsweise für Diphenyl;

5

"Carboxyl" steht für COOH oder Salze davon, insbesondere mit Alkalimetallkationen, wie Natrium oder Kalium, oder Ammoniumionen;

"Alkyl" (auch in Wortzusammensetzungen wie "Alkylaryl" oder Al-
10 koxy") steht vorzugsweise für C₁-C₆-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, t-Butyl;

"Alkenyl" steht vorzugsweise für C₂-C₄-Alkenyl, wie Vinyl oder Al-
lyl;

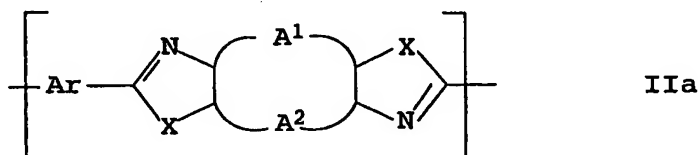
15

"Aryl" steht vorzugsweise für Phenyl;

"Halogen" steht vorzugsweise für Fluor oder Chlor.

20 In den Wiederholungseinheiten der Formel II können die beiden Stickstoffatome eine beliebige Orientierung zueinander einnehmen; d. h. die dargestellte Formel II soll auch das Stellungsisomer IIa

25

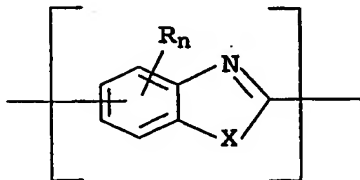


30

umfassen.

Bevorzugte Wiederholungseinheiten I sind:

35

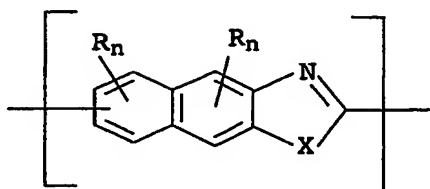


40

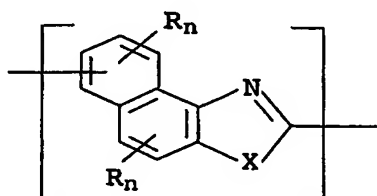
45

4

5



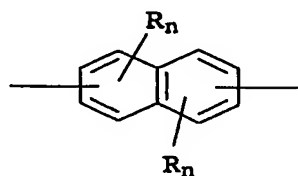
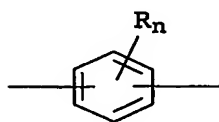
10



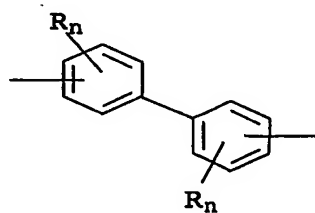
15 worin n unabhängig für 0, 1 oder 2 steht
und R unabhängig für Carboxyl, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl,
Alkoxy, Halogen oder Nitro oder eine Wiederholungseinheiten der
Formel I und/oder II umfassende polymere Kette steht.

20 Bevorzugte Wiederholungseinheiten II sind solche, worin -Ar- un-
ter

25

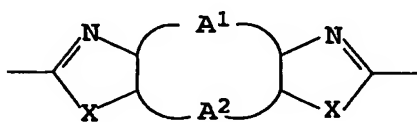


30



35 und die Einheit

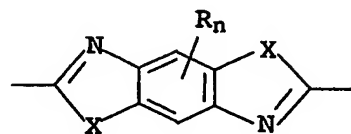
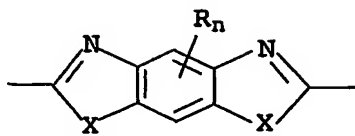
40



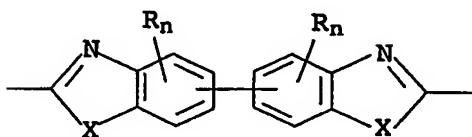
unter

45

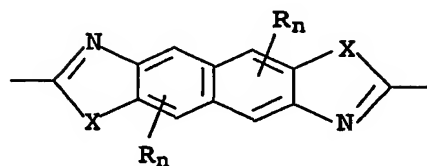
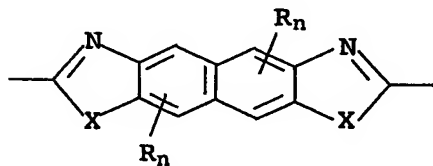
5



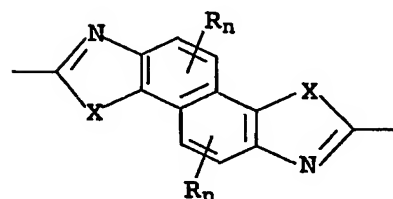
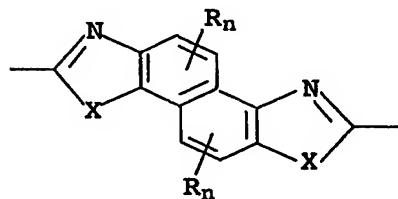
10



15



20



25

ausgewählt ist, wobei R und n die bereits angegebene Bedeutung haben.

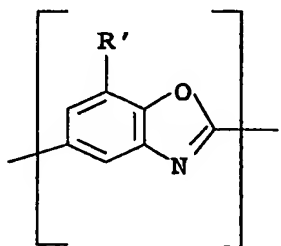
30

Das Polymerisat enthält vorzugsweise wenigstens 1 Mol%, besonders bevorzugt wenigstens 20 Mol% und insbesondere wenigstens 30 Mol%, bezogen auf die Summe der Wiederholungseinheiten der Formel I und dem Zweifachen der Wiederholungseinheiten der Formel II, Wieder-

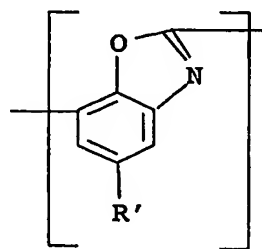
35

holungseinheiten der Formeln I.a und/oder I.b,

40



I.a



I.b

45 wobei R' für Carboxyl oder eine Wiederholungseinheiten der Formel I und/oder II umfassende polymere Kette steht. Polymerisate, bei denen wenigstens ein Teil der Reste R' für Carboxyl steht, sind

vorteilhafterweise im Anwendungsmedium gut dispergierbar. Außerdem kann an dieser reaktiven Stelle das Polymerisat, gegebenenfalls nur an der Oberfläche der Teilchen, anwendungsorientiert modifiziert werden, z. B. durch Amidierung oder Veresterung.

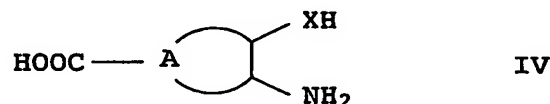
5

Das Polymerisat kann linear und/oder verzweigt sein. Es umfasst vorzugsweise keine cyclischen Polymere. Verzweigte Polymerisate bestehen aus linearen Wiederholungseinheiten und Verzweigungseinheiten, d. h. solchen Wiederholungseinheiten der Formel I oder

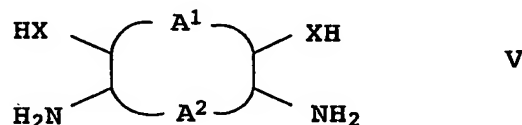
- 10 II, in denen das aromatische Gerüst, das durch A bzw. A¹ und A² gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, gebildet wird, durch wenigstens eine polymere Kette substituiert ist, die ihrerseits Wiederholungseinheiten der Formel I und/oder II umfasst. Derartige Polymere werden auch als hyperverzweigte
15 Polymere bezeichnet.

Das Polymerisat ist durch Polykondensation von Verbindungen der Formel IV und/oder V und VI

20



25



30



worin

- 35 X, A, A¹, A² und Ar die bereits angegebene Bedeutung haben, erhältlich.

- Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel IV sind
3-Amino-2-hydroxybenzoesäure, 2-Amino-3-hydroxybenzoesäure,
40 4-Amino-3-hydroxybenzoesäure, 3-Amino-4-hydroxybenzoesäure,
3-Amino-2-mercaptobenzoessäure, 2-Amino-3-mercaptobenzoessäure,
4-Amino-3-mercaptobenzoessäure, 3-Amino-4-mercaptobenzoessäure,
2,3-Diaminobenzoessäure, 3,4-Diaminobenzoessäure,
3-Amino-2-hydroxy-1-naphthalincarbonsäure,
45 2-Amino-3-hydroxy-1-naphthalincarbonsäure,
4-Amino-3-hydroxy-1-naphthalincarbonsäure,
3-Amino-4-hydroxy-1-naphthalincarbonsäure,

- 3-Amino-2-mercapto-1-naphthalincarbonsäure,
 2-Amino-3-mercapto-1-naphthalincarbonsäure,
 4-Amino-3-mercapto-1-naphthalincarbonsäure,
 3-Amino-4-mercapto-1-naphthalincarbonsäure,
 5 2,3-Diamino-1-naphthalincarbonsäure,
 3,4-Diamino-1-naphthalincarbonsäure,
 3-Amino-4-hydroxy-2-naphthalincarbonsäure,
 4-Amino-3-hydroxy-2-naphthalincarbonsäure,
 3-Amino-4-mercapto-2-naphthalincarbonsäure,
 10 4-Amino-3-mercapto-2-naphthalincarbonsäure und
 3,4-Diamino-2-naphthalincarbonsäure. Ganz besonders bevorzugt
 sind dabei die Hydroxyverbindungen.

Bevorzugte Polymerisate sind erhältlich, indem man als Verbindung
 15 der Formel IV zumindest teilweise eine Verbindung der Formel III



III

einsetzt.

25

In der Formel III steht X vorzugsweise für O. Die beiden Carboxylgruppen sind vorzugsweise nicht ortho-ständig zueinander angeordnet. Besonders bevorzugt sind sie meta-ständig zueinander angeordnet. Insbesondere ist dabei eine Carboxylgruppe ortho-
 30 ständig zum Rest XH angeordnet. Eine ganz besonders bevorzugte Verbindung der Formel III ist 5-Amino-4-hydroxyisophthalsäure.

In der Polykondensation wird die Verbindung der Formel III vorzugsweise in einer Menge von wenigstens 1 Mol%, besonders bevorzugt von wenigstens 20 Mol% und insbesondere von wenigstens
 35 30 Mol%, bezogen auf die Gesamtmenge der in der Polykondensation eingesetzten Verbindungen IV, V und VI, eingesetzt.

Bevorzugte Verbindungen der Formel V sind 4,6-Diaminoresorcin,
 40 3,6-Diaminohydrochinon, 4,4'-Diamino-3,3'-dihydroxybiphenyl und
 3,4'-Diamino-3',4-dihydroxybiphenyl.

Bevorzugte Verbindungen der Formel VI sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, wobei Terephthalsäure besonders
 45 bevorzugt ist.

Fakultativ kann man als Kettenverlängerer Diamine (ausgenommen solche, in denen die Aminogruppen ortho-ständig an einem aromatischen Kern angeordnet sind) und/oder Diole mitverwenden. Diese Verbindungen bewirken die Ausbildung von Ester- oder Amidbindungen im Polymergerüst. Als Diamine kommen in Betracht: Hydrazin, N,N'-Di(C₁-C₆-alkyl)hydrazin, 1,6-Hexandiamin, 1,5-Pentandiamin, 1,4-Butandiamin, 1,3-Propandiamin, Ethylendiamin, m- oder p-Phenylendiamin, 1,5-Naphthylldiamin, 1,8-Naphthylldiamin, 2,3-Diaminonaphthalin, 3,3'-Dihalogen-4,4'-diaminodiphenyle, wie z. B.

10 3,3'-Dichlorbenzidin, 4,4'-Diaminodiphenyle, die in der 3-, 3'-, 5- und/oder 5'-Position substituiert sein können, 2,7-Diaminofluoren, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenylether, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, α,α' -Diaminoxylol, 1,4-Diaminoanthrachinone, 4,4'-Diaminobibenzyl, 4,4'-Diaminobenzanilin, Iso-

15 phorondiamin oder 1,3-Bis(1-amino-1-methylethyl)benzol.

Als Diole kommen in Betracht: 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Diisopropanolamin, N-Methyldiethanolamin, Neopentylglycol, 1,12-Dodecandiol, Oligo-

20 alkylenglycole mit 2 bis 30 Alkylenoxideinheiten (z. B. Ethylen-, Propylen- und/oder Butylenoxideinheiten), Polytetrahydrofuran mit 2 bis 20 Tetrahydrofuraneinheiten.

Als Kettenabbruchmittel können einwertige aromatische Carbonsäuren oder o-Amino(thio)phenole, o-Phenylendiamine bzw. deren benzanellierte Derivate mitverwendet werden. Als Kettenabbruchmittel eignen sich Benzoesäure, 1-Aminophenol,

1-Aminomercaptobenzol, o-Phenylendiamin, 1-Amino-2-naphthol, 2-Amino-1-naphthol, 2-Amino-3-naphthol, 3-Amino-2-naphthol,

30 1-Amino-2-naphthalin-thiol, 2-Amino-1-naphthalinthiol, 2-Amino-3-naphthalinthiol, 3-Amino-2-naphthalinthiol, 1,2-Diaminonaphthalin und 2,3-Diaminonaphthalin.

Als weitere Kettenabbruchmittel können Monoalkohole und Monoamine

35 verwendet werden, mit denen gegebenenfalls das Polymerisat bzw. die Oberfläche der Partikel anwendungsorientiert modifiziert werden können; wie Ammoniak und primäre und sekundäre Alkylamine wie z. B. Methylamin, Dimethylamin, Ethylamin, Diethylamin, Propylamin, Butylamin, Hexylamin, 2-Ethylhexoxypropylamin, Cyclohe-

40 xylamin, aminierte Alkyl-verkappte Polyalkylenoxide des Typs H₂N-(AO)_n-O-Alkyl (wobei n für 2 bis 30, AO für Ethylen-, Propylen- oder n-Butylenoxid, Alkyl vorzugsweise für C₁-C₄-Alkyl steht), Dodecylamin, Octadecylamin, Laurylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Anilin, 1-Naphthylamin, 2-Naphthylamin, Morpholin,

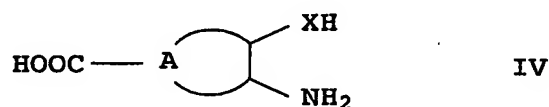
45 Isopropanolamin sowie die Alkohole n-Butylglycol, Butanol, Pentanol, Hexanol, 2-Ethylhexanol, Octanol, Decanol, Dodecanol, Octadecanol, Alkyl-verkappte Polyalkylenoxide des Typs HO-(AO)_n-O-Al-

kyl (wobei n für 2 bis 30, AO für Ethylen-, Propylen- oder Butylenoxid, Alkyl vorzugsweise für C₁-C₄-Alkyl steht), Benzylalkohol, Phenol, substituierte Phenole.

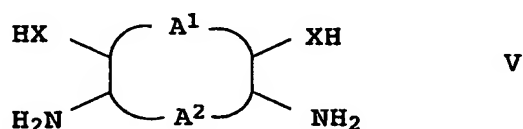
5 Die Summe von Kettenverlängerern und Kettenabbruchmitteln beträgt vorzugsweise höchstens 50 Mol%, bezogen auf die Summe der Verbindungen der Formel IV, V, VI sowie Kettenverlängerern und Kettenabbruchmitteln. Die Kettenverlängerer werden insbesondere in einer Menge von höchstens 15 Mol%, besonders bevorzugt höchstens
10 10 Mol%, verwendet.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines UV-Absorbers durch Polykondensation von Verbindungen der Formel IV und/oder V und/oder VI

15



20



25

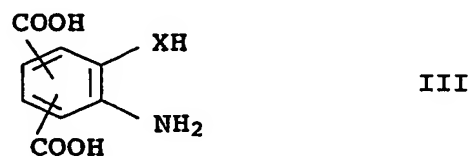


worin

30 X, A, A¹, A² und Ar die bereits angegebene Bedeutung haben, und anschließende Zerteilung des erhaltenen Polymerisats.

Vorzugsweise verwendet man als Verbindungen der Formel IV zumindest teilweise eine Verbindung der Formel III

35



40

Bezüglich der bevorzugt eingesetzten Verbindungen III, IV, V und VI sowie der Möglichkeit der Mitverwendung von Kettenverlängerern
45 und Kettenabbruchmitteln gilt das zuvor Gesagte.

10

Die Polykondensation erfolgt vorzugsweise in Anwesenheit von wasserentziehenden Mitteln, wie Polyphosphorsäure gegebenenfalls in Gegenwart von Phosphorpentoxid, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Thionylchlorid und Carbodiimiden. Besonders bevorzugt verwendet
5 man Polyphosphorsäure in Gegenwart von Phosphorpentoxid.

Die Polykondensation kann in Lösungsmitteln oder lösungsmittelfrei erfolgen. Verwendet man Lösungsmittel, so sind diese vorzugsweise unter hochsiedenden Lösungsmitteln, wie Dimethylformamid (DMF) oder N-Methylpyrrolid-2-on (NMP) ausgewählt. Verwendet
10 man Polyphosphorsäure als wasserentziehendes Mittel, so wird vorzugsweise lösungsmittelfrei gearbeitet.

Die Polykondensation wird vorzugsweise bei einer Temperatur im
15 Bereich von 150 bis 250 °C, besonders bevorzugt von 150 bis 220 °C, insbesondere von 170 bis 200 °C, durchgeführt.

Vorzugsweise erfolgt die Polykondensation unter einer Inertgasatmosphäre, beispielsweise unter einer Stickstoff- oder Argon-At-
20 mosphäre.

Die Gewinnung des Polykondensationsprodukts erfolgt in üblicher Weise, beispielsweise durch Ausfällen des Reaktionsprodukts in einem wässrigen Medium und anschließendes Trocknen oder durch
25 Entfernen des Lösungsmittels und des wasserentziehenden Mittels, beispielsweise durch Dekantieren oder durch Destillation.

Das im Wesentlichen wasser- und lösungsmittelfreie Polykondensationsprodukt ist in der Regel nicht unzersetzt schmelzbar. Der
30 Zersetzungspunkt beträgt wenigstens 350 °C, besonders bevorzugt wenigstens 450 °C und insbesondere wenigstens 500 °C.

Die anschließende Zerteilung des Polykondensationsprodukts erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren, beispielsweise
35 weise durch Mahlung in einer Perlmühle, Schwingmühle, Planetenmühle oder in einem Knetter. Die Zerteilung kann auch zugleich mit der Dispergierung im Anwendungsmedium erfolgen. Man kann aber auch ein Konzentrat oder einen Masterbatch herstellen, indem man das Polymerisat in einer geringen Menge des Anwendungsmediums,
40 einer seiner Komponenten oder einem damit kompatiblen Medium dispergiert.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen UV-Absorbers zur Stabilisierung von
45 unbelebten organischen Materialien gegen die Einwirkung von Licht. Organische Materialien, die auf diese Weise stabilisiert werden können, sind z. B. Formmassen, wie Polyolefine, Polyester,

11

Polyamide, Polyurethane, Polycarbonate oder schlagzäh modifizierte Polystyrole wie ABS und deren Gemische sowie Anstrichmittelfilme, wie Lacküberzüge, insbesondere Klarlacke. Der erfindungsgemäße UV-Absorber wird hierzu im jeweiligen Anwendungsmedium 5 fein verteilt, wobei die Dispergiermethode durch das jeweilige Anwendungsmedium bestimmt wird. Zur Stabilisierung von Anstrichmittelfilmen wird der UV-Stabilisator in die Anstrichmittelformulierung eingearbeitet, die nach dem Auftragen, z. B. durch Streichen, Sprühen oder Druckverfahren, und Trocknen und/ 10 oder Härten den Anstrichmittelfilm liefert.

Das Einarbeiten des UV-Absorbers in das Anwendungsmedium erfolgt beispielsweise durch Schütteln, Schlagen, Rühren, turbulentes Mischen, Schwingungen und Kavitation, z. B. mittels Ultraschall und 15 anderer üblicher Dispergiertechniken. Hierzu verwendet man dynamische oder statische Systeme, z. B. Schüttelaggregate, Rührkessel, Rührwerksmühlen, Walzenstühle, Rotor-Stator-Systeme, Zahnkranzdispergiermaschinen, Ultraschallhomogenisatoren, Strahldispergatoren, Scherspaltmixer und andere Systeme, die dem Fachmann 20 bekannt sind.

Bei der Verwendung des erfindungsgemäßen UV-Stabilisators in Formmassen erfolgt die Einarbeitung des Stabilisators bzw. eines Konzentrates oder Masterbatches in die in polymerer Form vorliegende 25 Formmasse üblicherweise durch Einwalzen, vorzugsweise bei erhöhten Temperaturen.

Alternativ kann der erfindungsgemäße UV-Absorber in Formmassen eingearbeitet werden, indem man ihn vor der Polymerisation der 30 der Formmasse zugrunde liegenden Monomeren in diesen gemäß den oben genannten Dispergierv Verfahren verteilt und das Gemisch anschließend polymerisiert.

Der erfindungsgemäße UV-Stabilisator kann in gängigen Anwendungsmedien 35 gut dispergiert werden, wobei er vorteilhafterweise einfallendes Licht nicht streut. Zudem ist er in den Anwendungsmedien nicht löslich, was sich in einem positiven Migrationsverhalten niederschlägt, d. h. der Stabilisator wandert weder in noch aus dem Anwendungsmedium heraus. Dies sichert wiederum einen langanhaltenden UV-Schutz der mit dem erfindungsgemäßen UV-Stabilisator 40 versehenen Anwendungsmedien und deren Verarbeitungsprodukten.

Die Erfindung betrifft außerdem die Verwendung des erfindungsgemäßen UV-Absorbers als Lichtschuttfaktor in kosmetischen Formulierungen, wie Sonnenschutzmitteln, Lippenstiften, Sunblockern und dergleichen. Die kosmetischen Formulierungen enthalten den 45

12

UV-Absorber und gegebenenfalls kosmetisch aktive Wirkstoffe in einem kosmetisch akzeptablen Träger.

Der Träger ist z. B. unter Wasser, wassermischbaren Flüssigkeiten, hydrophoben Komponenten und Mischungen ausgewählt. Dazu zählen Wasser, C₁-C₄-Alkohole, wie Ethanol und Isopropanol, Fette, Wachse, Fettsäuren, Fettalkohole, Öle, Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, Cremes und Pasten, Lippenschutzstiftmassen oder fettfreie Gele.

10

Als Emulsionen kommen u. a. auch O/W-Makroemulsionen, O/W-Mikroemulsionen oder O/W/O-Emulsionen in Frage, wobei die Emulsionen durch Phaseninversionstechnologie, z. B. gemäß DE-A-197 26 121 erhältlich sind.

15

Die hydrophobe Komponente (Lipidphase) kann vorteilhaft gewählt werden aus folgender Substanzgruppe:

- Mineralöle, Mineralwachse
 - 20 - Öle, wie Triglyceride der Caprin- oder der Caprylsäure, vorzugsweise aber Rizinusöl;
 - Fette, Wachse und andere natürliche und synthetische Fettkörper, vorzugsweise Ester von Fettsäuren mit Alkoholen niedriger C-Zahl, z. B. Isopropanol, Propylenglykol oder Glycerin,
 - 25 - oder Ester von Fettalkoholen mit Alkansäuren niedriger C-Zahl oder mit Fettsäuren; Alkylbenzoate;
 - Silikonöle wie Dimethylpolysiloxane, Diethylpolysiloxane, Diphenylpolysiloxane sowie Mischformen daraus.
- 30 Die Ölphase wird vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Ester aus gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen aus der Gruppe der Ester aus aromatischen Carbonsäuren und
- 35 zweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen. Solche Esteröle können vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Isopropyloleat, n-Butylstearat, N-Hexyllaurat, N-Decyloleat, Isooctylstearat, Isononylstearat, Isononylisononanoat, 2-Ethylhexylpalmitat,
- 40 2-Ethylhexyllaurat, 2-Hexyldecylstearat, 2-Octyldodecylpalmitat, 2-Ethylhexyllaurat, 2-Hexyldecylstearat, 2-Octyldodecylpalmitat, Oleyloleat, Oleylerucat, Erucyloleat, Erucylerucat sowie synthetische, halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester, z. B. Jojobaöl.

45

13

Ferner kann die Ölphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffe und -wachse, der Silikonöle, der Dialkylether, der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkohole, sowie der
5 Fettsäuretriglyceride, namentlich der Triglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 bis 18 C-Atomen. Die Fettsäuretriglyceride können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der synthetischen,
10 halbsynthetischen und natürlichen Öle, z. B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnussöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, Kokosöl, Palmkernöl und dergleichen mehr.

Die wässrige Phase der erfindungsgemäßen Zubereitung enthält gegebenenfalls vorteilhaft:

- Alkohole, Diole oder Polyole niedriger C-Zahl, sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyl- oder -mono-
20 butylether, Propylenglykolmonomethyl-, -monoethyl- oder -monobutylether, Diethylenglykolmonomethyl-, oder -monoethylether und analoge Produkte.

Die kosmetischen Formulierungen können kosmetische Hilfsstoffe
25 enthalten. Übliche kosmetische Hilfsstoffe, die als Zusätze in Betracht kommen können, sind z. B. Co-Emulgatoren, Stabilisatoren, Verdickungsmittel, biogene Wirkstoffe, Filmbildner, Duftstoffe, Farbstoffe, Perlglanzmittel, Konservierungsmittel, Pigmente, Elektrolyte (z. B. Magnesiumsulfat), Insektenrepellentien
30 und pH-Regulatoren. Als Co-Emulgatoren kommen vorzugsweise bekannte W/O- und daneben auch O/W-Emulgatoren wie etwa Polyglycerinester, Sorbitanester oder teilveresterte Glyceride in Betracht. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren wie z. B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden.
35 Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise vernetzte Polyacrylsäuren und deren Derivate, Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner Fettalkohole, Monoglyceride und Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und
40 Polyvinylpyrrolidon. Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte, Eiweißhydrolysate und Vitaminkomplexe zu verstehen. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Hydrocolloide wie Chitosan, mikrokristallines Chitosan oder quaternisiertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinyl-
45 acetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate und ähnliche Verbindungen. Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Formaldehydlösung, p-Hydroxy-

benzoat oder Sorbinsäure. Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuren und Fettsäuremonoglycolester in Betracht. Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, veröffentlicht im Verlag Chemie, Weinheim, 1984, zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentration von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Die kosmetische Formulierung kann zusätzlich noch wenigstens ein Insektenrepellent enthalten. Dazu gehören z. B. 2-Ethyl-1,3-hexandiol, 2-Ethyl-2,3-hexandiol, 4,5-bis-(2-butyl)-tetrahydro-2-furaldehyd, Dimethylphthalat, Di-n-propyl-isocinchomeronat und N,N-Diethyl-m-toluolamid.

Ein zusätzlicher Gehalt an Antioxidantien ist im Allgemeinen bevorzugt. Erfindungsgemäß können als günstige Antioxidantien alle für kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen geeigneten oder gebräuchlichen Antioxidantien verwendet werden.

Vorteilhafterweise werden die Antioxidantien gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Aminosäuren (z. B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z. B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z. B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z. B. β -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z. B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z. B. Thiorodoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl-, und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z. B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximine, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z. B. pmol bis μ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z. B. α -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α -Hydroxysäuren (z. B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Biliburin, Biliverdin, EDTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z. B. γ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und deren Derivate (z. B. Ascorbyl-

15

palmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherol und Derivate (z. B. Vitamin-E-Acetat, Tocotrienol), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-Palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoe-
5 säure, Rutinsäure und deren Derivate, α -Glycosylrutin, Ferula-
hydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaret-
säure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate,
Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z. B. ZnO,
ZnSO₄), Selen und dessen Derivate (z. B. Selenmethionin), Stilbene
10 und deren Derivate (z. B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid).

Die folgenden Beispiele sollen der Erläuterung der Erfindung dienen, ohne sie jedoch dabei einzuschränken.

15 Fig. 1 zeigt die UV/VIS-Transmissionsspektren von Polyurethan-Lackfilmen im Wellenlängenbereich von 340 bis 500 nm, die erfindungsgemäße Polykondensationsprodukte bzw. einen handelsüblichen UV-Absorber auf der Basis von Zinkoxid enthalten.

20 1. Herstellungsbeispiele

5-Amino-4-hydroxyisophthalsäure kann nach dem von S.E. Hunt, J.I. Jones, A.S. Lindsey, J. Chem. Soc. 1956, 3099-3107 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

25

1.1. Polykondensation von 5-Amino-4-hydroxyisophthalsäure

Man erwärmte 550 g Polyphosphorsäure auf 180 °C und fügte langsam 20,0 g 5-Amino-4-hydroxyisophthalsäure hinzu. Das dunkelgrüne Ge-
30 misch wurde 24 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 140 °C abgekühlt und langsam auf 1,5 l Eiswasser gegeben. Die dabei gebildete schwarze Suspension wurde noch 30 min gerührt und schließlich filtriert. Der Filterkuchen wurde so lange mit Wasser nachgewaschen, bis das farblose
35 ablaufende Waschwasser eine Leitfähigkeit von weniger als 10 μ S aufwies.

1.2 Polykondensation von 5-Amino-4-hydroxyisophthalsäure und o-Aminophenol

40

Man erwärmte 550 g Polyphosphorsäure auf 180 °C und fügte bei dieser Temperatur langsam ein Gemisch aus 10,0 g (0,05 Mol)
5-Amino-4-hydroxyisophthalsäure und 5,5 g (0,05 Mol) o-Aminophenol hinzu und rührte das dunkelgrüne Gemisch 24 h bei dieser Tem-
45 peratur. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 140 °C abgekühlt und langsam auf 1,5 l Eiswasser gegeben. Die dabei gebildete schwarze Suspension wurde noch 30 min gerührt und schließ-

16

lich filtriert. Der Filterkuchen wurde so lange mit Wasser nachgewaschen, bis das farblose ablaufende Waschwasser eine Leitfähigkeit von weniger als 10 μS aufwies.

5 1.3 Polykondensation von 4-Amino-3-hydroxybenzoesäure

Die Herstellung erfolgte analog zu Beispiel 1.1.

10 1.4 Polykondensation von 5-Amino-4-hydroxyisophthalsäure und 3-Amino-4-hydroxybenzoesäure

Die Herstellung erfolgte analog zu Beispiel 1.2.

15 1.5 Polykondensation von 5-Amino-4-hydroxyisophthalsäure und 4-Amino-3-hydroxybenzoesäure

Die Herstellung erfolgte analog zu Beispiel 1.2.

In der nachstehenden Tabelle sind die eingesetzten Monomere, Ausbeuten, die Festkörpergehalte der Filterkuchen und die Schmelzpunkte der Polykondensationsprodukte (Bestimmung mittels Differentialthermoanalyse) zusammengefasst.

25	Bsp.	Monomer	Ausbeute [%]	Smp. [$^{\circ}\text{C}$]	Festkörpergehalt [%]
	1.1	AHIT	95	520	7,9
	1.2	AHIT/o-AP 1/1	88	583 (Zers.)	9,5
30	1.3	4A3HBS	92	n.b.	8,4
	1.4	AHIT/3A4HBS 1/1	100	n.b.	8,9
	1.5	AHIT/4A3HBS 1/1	93	n.b.	8,0

35 AHIT = 5-Amino-4-hydroxyisophthalsäure
 o-AP = ortho-Aminophenol
 4A3HBS = 4-Amino-3-hydroxybenzoesäure
 3A4HBS = 3-Amino-4-hydroxybenzoesäure
 n.b. = nicht bestimmt

40

2. Anwendungsbeispiele

2.1 Stabilisierung von Lacken

45 Eine 100 mg Polykondensationsprodukt entsprechende Menge Filterkuchen der Beispiel 1.1 bis 1.5 (Festkörpergehalt des Filterkuchens siehe Tabelle) wurde zusammen mit 5 g eines Wasserbasis-

17

lacks in einer 40 ml Glasflasche mit 10 g SAZ-Kugeln (Silicioxid-Aluminiumoxid-Zirconoxid-Kugeln) 16 h in einem Skandex-Schüttelaggregat geschüttelt. Anschließend wurde die dabei erhaltene Paste in weiteren 5 g des Wasserbasislacks durch 5-minütiges
5 Schütteln in einem Skandex-Schüttelaggregat dispergiert. Der verwendete Wasserbasislack wies einen Feststoffgehalt von 21 Gew.-% auf und enthielt eine Polyurethandispersion und einen Melaminvernetzer. Die UV-Stabilisator-Lack-Dispersion wurde mit einer Rakel auf eine Acetatfolie aufgetragen. Die dabei erhaltene beschich-
10 tete Folie wurde anschließend 30 min abgelüftet und schließlich 30 min bei 130 °C thermisch behandelt. Die Schichtdicke der trockenen Beschichtung betrug etwa 5 µm. Die beschichtete Acetatfolie wies keine mit dem Auge sichtbaren Agglomerate auf. Außerdem wurde einfallendes Licht nicht gestreut. Die UV/VIS-Spektren in
15 Fig. 1 zeigen, dass die derart beschichtete Folie UV-A-Strahlung (unterhalb 360 nm) zu mehr als 80 % absorbierte, während sie für Licht im sichtbaren Spektralbereich praktisch durchlässig war. In einem bei tiefer Temperatur angefertigten TEM-Schnitt (Transmissionselektronenmikroskopie) der so hergestellten Filme sind etwa
20 50 nm große Partikel zu erkennen.

Zum Vergleich wurde das obige Vorgehen unter Verwendung von 0,1 g UV-Absorber auf der Basis von Zinkoxid (BET-Oberfläche 16 m²/g, Primärteilchengröße (TEM) 20 bis 100 nm) wiederholt. Die so er-
25 haltene Folie absorbierte im gleichen Spektralbereich, jedoch wurde einfallendes Licht für das Auge sichtbar stärker gestreut als bei Verwendung der erfindungsgemäßen Polykondensationsprodukte. Diese Streuung war besonders vor einem schwarzen Hintergrund zu erkennen, welcher bei Verwendung des Zinkoxids weißer
30 erschien.

2.2. Untersuchung des Migrationsverhaltens in Polyethylen

Aus 69,3 g eines LDPE (Fa. Basell, MFI=0,5 d=0,918 g/cm³) und
35 0,07 g (Trockengewicht) des Polykondensationsproduktes aus 1.1 wurde auf einer Kalandervalze (Collin 1150) bei 160 °C und 200 Umdrehungen 6 min lang ein Walzfell mit einer Dicke von 400 µm hergestellt. Dieses vordispergierte Material wurde anschließend 7 x bei Raumtemperatur auf einem Kalandengerät (Fa. Schwabentherm)
40 dispergiert. Danach wurde es auf der Kalandervalze (Collin 1150) bei 160 °C und 100 Umdrehungen zu einem Walzfell der Dicke 400 µm verwalzt. Schließlich wurde das Walzfell bei 180 °C mit einer Dampfpresse (Fa. Wickert) zwischen zwei Pressplatten auf 1 mm Stärke gepresst. Die erhaltene Folie wurde 72 h bei 50 °C gelagert
45 und anschließend mit einem Stofftuch abgewischt. Die abgewischte Folie wurde mittels UV/VIS-Spektroskopie untersucht und mit UV/VIS-Spektren von Folien verglichen, die nicht thermisch behan-

delt wurden. Der Vergleich zeigt, dass sich die UV/VIS-Spektren der thermisch behandelten und unbehandelten Folien nicht unterscheiden, d. h. der UV-Stabilisator migrierte nicht aus der Folie heraus.

5

Das obige Vorgehen wurde unter Verwendung von 0,07 g des Polykondensationsproduktes aus 1.2 wiederholt. Auch hier zeigten die UV/VIS-Spektren der thermisch behandelten Folien keinen Unterschied zu den UV/VIS-Spektren von unbehandelten Folien. Auch die-
10 ser UV-Stabilisator migrierte also nicht aus der Polyethylenfolie.

2.3 Verwendung der Polykondensationsprodukte in einer kosmetischen Formulierung

15

8,00 g Dibutyladipat (Cetiol b, Fa. Cognis), 8,00 g C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat, 12,00 g Cocoglycerid (Myritol 331, Fa. CA Erbslöh), 1,00g Natrium-Cetearylsulfat (Lanette E, Fa. Cognis) und 4,00 g Laurylglucosid, (Eumulgin VL75, Fa. Cognis), 2,00 g Cetearylalco-
20 hol (Lanette O) und 1,00 g Vitamin E-Acetate (BASF) und 3,00 g Ethylhexyltriazone (Uvinul T150 BASF) wurden bei 80 °C homogenisiert. Danach wurden bei dieser Temperatur 50,6 g Filterkuchen aus Beispiel 1.1 (entsprechend 4,0 g Polykondensationsprodukt, 46,6g H₂O), 42,1 g Filterkuchen aus Beispiel 1.2 (4,0 g Polykon-
25 densationsprodukt, 38,1 g H₂O), 47,6 g Filterkuchen aus Beispiel 1.3 (4,0 g Polykondensationsprodukt, 43,6 g H₂O), 44,9 g Filterkuchen aus Beispiel 1.4 (4,0 g Polykondensationsprodukt, 40,9 g H₂O) 50,0 g Filterkuchen aus Beispiel 1.5 (4,0g Polykondensationsprodukt, 46,0 g H₂O) bzw. 4,0 g eines UV-Absorbers auf der Basis von
30 Zinkoxid (BET-Oberfläche 16 m²/g, Primärteilchengröße (TEM) 20 bis 100 nm) zugesetzt und mit einem Ultrathurax-Rührstab 3 Minuten dispergiert.

Zu dieser Dispersion wurde eine 80 °C warme Dispersion gegeben,
35 welche durch Homogenisieren von 3,00 g Glycerin, 0,05 g EDTA-Natriumsalz, 0,20 g Allantoin, 0,30 g Xanthan Gummi (Keltrol, Fa. Kleco), 1,50 g Magnesiumaluminiumsilikat (Veegum Ultra, Fa. Vanderbilt) und einer Menge destilliertem Wasser, die bei dem Zinkoxid-UV-Absorber 50,45 g betrug und bei den erfindungsgemäßen Po-
40 lykondensationsprodukten um den Wassergehalt der Filterkuchen (siehe oben) verringert wurde, bei 80 °C erhalten wurde.

Die vereinigten Dispersionen wurden auf 40 °C abgekühlt und mit 0,50 g Zitronensäure, gewünschtenfalls Duftstoffen und 1,00 g ei-
45 nes Gemisches aus Phenoxyethanol und Alkylparaben (Phenonip, Fa. Nipa) versetzt.

19

Die erhaltene Formulierung kann als Sonnencreme verwendet werden. Die Formulierungen, welche die erfindungsgemäßen Polykondensationsprodukte enthalten, weisen bei gleicher Schichtdicke ein ähnliches Absorptionsspektrum auf, sind jedoch weniger weiß streuend als die Zinkoxidhaltende Formulierung, was insbesondere bei dunkel pigmentierter Haut ästhetische Vorteile bringt.

10

15

20

25

30

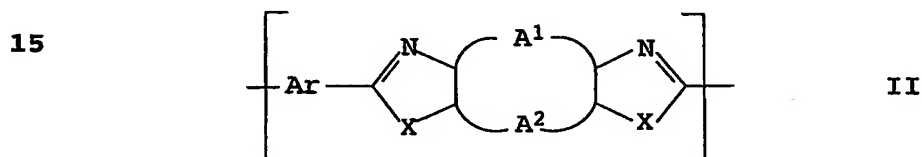
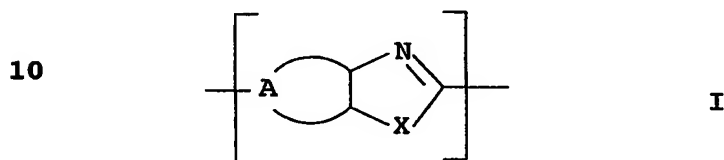
35

40

45

Patentansprüche

1. UV-Absorber, umfassend ein fein zerteiltes Polymerisat mit einer volumenmittleren Teilchengröße von 5 bis 1000 nm, das Wiederholungseinheiten der Formel I und/oder II enthält



20

worin

X für NH, O oder S steht,

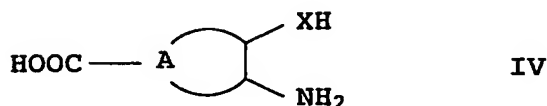
- 25 A oder A¹ und A² gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, ein aromatisches Gerüst mit einem bis drei kondensierten Benzolringen oder ein Diarylgerüst bilden, das einen bis drei unter Carboxyl, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl, Alkoxy, Halogen oder Nitro ausgewählte Substituenten oder eine Wiederholungseinheiten der Formel I und/oder II umfassende polymere Kette tragen kann,

- 35 Ar für einen zweiwertigen aromatischen Rest mit einem bis drei kondensierten Benzolringen oder einen Diarylrest steht, das einen bis drei unter Carboxyl, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl, Alkoxy, Halogen oder Nitro ausgewählte Substituenten tragen kann.

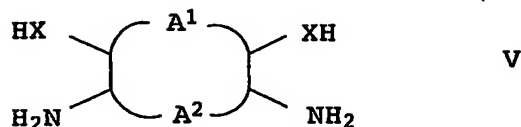
- 40 2. UV-Absorber nach Anspruch 1, wobei das Polymerisat durch Polykondensation von Verbindungen der Formel IV und gegebenenfalls V und VI, erhältlich ist,

45

21



5



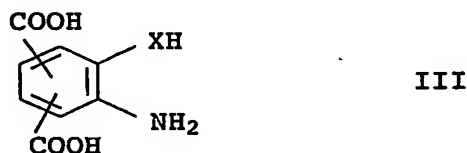
10



worin

- 15 X, A, A¹, A² und Ar wie in Anspruch 1 definiert sind, und als Verbindung der Formel IV zumindest teilweise eine Verbindung der Formel III

20



25

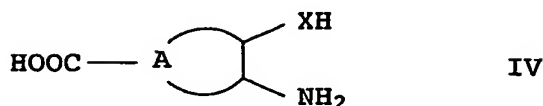
verwendet wird.

3. UV-Absorber nach Anspruch 2, wobei es sich bei der Verbindung der Formel III um 5-Amino-4-hydroxy-isophthalsäure handelt.
- 30 4. UV-Absorber nach Anspruch 2 oder 3, wobei die Verbindung der Formel III in einer Menge von wenigstens 1 Mol%, bezogen auf die Gesamtmenge der Verbindungen IV, V und VI, eingesetzt wird.
- 35 5. UV-Absorber nach einem der Ansprüche 2 bis 4, wobei man als Kettenverlängerer Diamine und/oder Diole und/oder als Kettenabbruchmittel einwertige aromatische Carbonsäuren, o-Amino(thio)phenole, o-Phenylendiamine, einwertige Alkohole und/oder Monoamine mitverwendet.
- 40

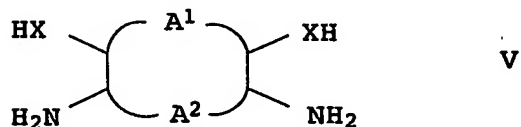
6. Verfahren zur Herstellung eines UV-Absorbers nach Anspruch 1 durch Polykondensation von Verbindungen der Formel IV und/oder V und/oder VI

45

22



5



10



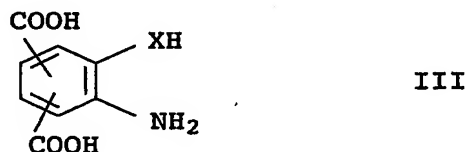
worin

15 X, A, A¹, A² und Ar wie in Anspruch 1 definiert sind,

und anschließende Zerteilung des erhaltenen Polymerisats auf eine volumenmittlere Teilchengröße von 5 bis 1000 nm.

20 7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei als Verbindung der Formel IV zumindest teilweise eine Verbindung der Formel III

25



30 verwendet wird.

8. Verwendung des UV-Absorbers nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Stabilisierung von unbelebten organischen Materialien gegen die Einwirkung von Licht.

35

9. Verwendung nach Anspruch 8, wobei es sich bei dem unbelebten organischen Material um eine Formmasse handelt.

10. Verwendung nach Anspruch 9, wobei es sich bei der Formmasse um Polyolefine, Polyester, Polyamide, Polyurethane, Polycarbonate, schlagzäh modifizierte Polystyrole oder Gemische davon handelt.

40

11. Verwendung nach Anspruch 8, wobei es sich bei dem unbelebten organischen Material um einen Anstrichmittelfilm handelt.

45

23

12. Verwendung des UV-Absorbers nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als Lichtschuttfaktor in kosmetischen Formulierungen.
13. Anstrichmittelzubereitung, enthaltend einen UV-Absorber nach einem der Ansprüche 1 bis 5.
14. Kosmetische Formulierung, enthaltend einen UV-Absorber nach einem der Ansprüche 1 bis 5 und gegebenenfalls kosmetisch aktive Wirkstoffe in einem kosmetisch akzeptablen Träger.
15. Formmasse, enthaltend einen UV-Absorber nach einem der Ansprüche 1 bis 5.

15

20

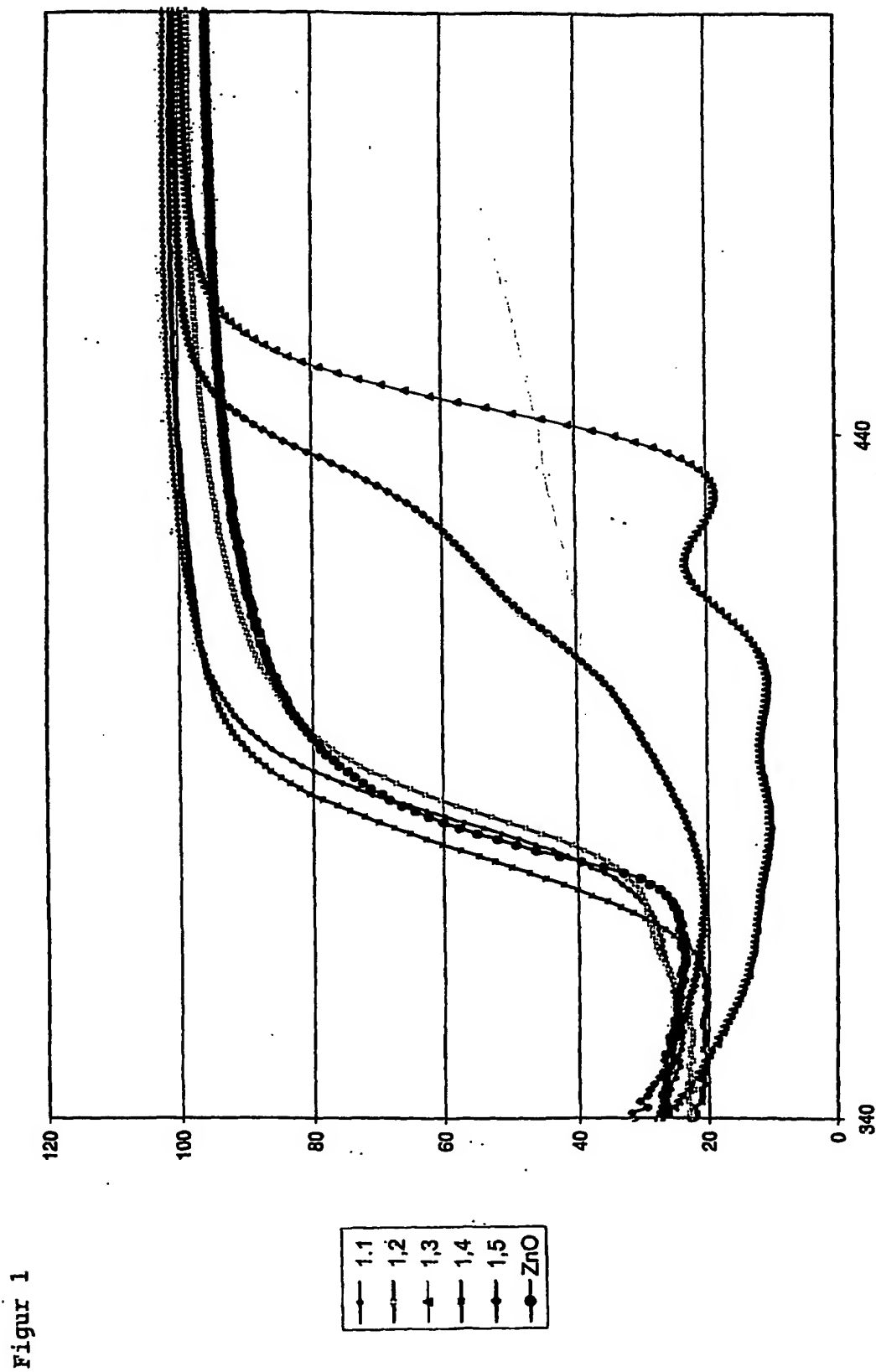
25

30

35

40

45



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/03692

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G73/18 C08G73/22 C08G75/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 02 28659 A (KIMBERLY CLARK CO) 11 April 2002 (2002-04-11) page 8, line 14 - page 9, line 17; claim 1 page 1, line 15 - line 16 page 25, line 11 - line 20 ---	1,13,15
P,X	WO 02 28660 A (KIMBERLY CLARK CO) 11 April 2002 (2002-04-11) page 1, line 16 - line 18 page 5, line 5 - line 12 page 10, line 3 - line 17 page 29, line 2 - line 9; claims 1,161 ---	1,13,15
A	US 2 895 948 A (CLARK BRINKER KEITH ET AL) 21 July 1959 (1959-07-21) the whole document --- -/--	2,6

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 June 2003

Date of mailing of the international search report

27/06/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

olde Scheper, B

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 681 297 A (ALELIO GAETANO FRANCIS D) 1 August 1972 (1972-08-01) the whole document ---	2,6
A	US 3 230 196 A (MOYER JR WENDELL W) 18 January 1966 (1966-01-18) cited in the application the whole document -----	2,6,7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No
PCT/EP 03/03692

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0228659	A	11-04-2002	AU 1184002 A	15-04-2002
			AU 9648001 A	15-04-2002
			WO 0228659 A2	11-04-2002
			WO 0228660 A2	11-04-2002
			US 2003021983 A1	30-01-2003
			US 2002149656 A1	17-10-2002
WO 0228660	A	11-04-2002	AU 1184002 A	15-04-2002
			AU 9648001 A	15-04-2002
			WO 0228659 A2	11-04-2002
			WO 0228660 A2	11-04-2002
			US 2003021983 A1	30-01-2003
			US 2002149656 A1	17-10-2002
US 2895948	A	21-07-1959	NONE	
US 3681297	A	01-08-1972	NONE	
US 3230196	A	18-01-1966	GB 1026633 A	20-04-1966

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G73/18 C08G73/22 C08G75/32

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 02 28659 A (KIMBERLY CLARK CO) 11. April 2002 (2002-04-11) Seite 8, Zeile 14 -Seite 9, Zeile 17; Anspruch 1 Seite 1, Zeile 15 - Zeile 16 Seite 25, Zeile 11 - Zeile 20 ---	1,13,15
P,X	WO 02 28660 A (KIMBERLY CLARK CO) 11. April 2002 (2002-04-11) Seite 1, Zeile 16 - Zeile 18 Seite 5, Zeile 5 - Zeile 12 Seite 10, Zeile 3 - Zeile 17 Seite 29, Zeile 2 - Zeile 9; Ansprüche 1,161 ---	1,13,15
A	US 2 895 948 A (CLARK BRINKER KEITH ET AL) 21. Juli 1959 (1959-07-21) das ganze Dokument --- -/-	2,6



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Juni 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/06/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

olde Scheper, B

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 681 297 A (ALELIO GAETANO FRANCIS D) 1. August 1972 (1972-08-01) das ganze Dokument ---	2,6
A	US 3 230 196 A (MOYER JR WENDELL W) 18. Januar 1966 (1966-01-18) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	2,6,7

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0228659	A	11-04-2002	AU 1184002 A 15-04-2002
			AU 9648001 A 15-04-2002
			WO 0228659 A2 11-04-2002
			WO 0228660 A2 11-04-2002
			US 2003021983 A1 30-01-2003
			US 2002149656 A1 17-10-2002
WO 0228660	A	11-04-2002	AU 1184002 A 15-04-2002
			AU 9648001 A 15-04-2002
			WO 0228659 A2 11-04-2002
			WO 0228660 A2 11-04-2002
			US 2003021983 A1 30-01-2003
			US 2002149656 A1 17-10-2002
US 2895948	A	21-07-1959	KEINE
US 3681297	A	01-08-1972	KEINE
US 3230196	A	18-01-1966	GB 1026633 A 20-04-1966